

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/085492 A1

(51) 国際特許分類: C08F 2/22, 14/00, 6/00, C08J 3/24

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003330

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-080770 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニマ
テック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
1058585 東京都港区芝大門 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金賀 淳
(KANEGA, Jun) [JP/JP]; 〒3191593 茨城県北茨城市
磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内
Ibaraki (JP). 隈元 茂 (KUMAMOTO, Shigeru) [JP/JP];
〒3191593 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 -
2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 榎田 貴司
(ENOKIDA, Takashi) [JP/JP]; 〒3191593 茨城県北茨
城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会
社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031
東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山
崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROCOPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a fluorocopolymer by emulsion polymerization in the presence of a pH regulator, wherein the pH regulator is an ammonia water; and a molded article obtained by melting and molding this copolymer or by molding the copolymer with crosslinking. The fluorocopolymer contained in the aqueous fluorocopolymer dispersion obtained is isolated through coagulation, for which a coagulant comprising a cationic surfactant and a water-soluble organic solvent is preferably used. The surfactant is preferably represented by the formula: $(R_4N^+)X^-$ (R: represents any of C₁₋₂₂ alkyl, fluoroalkyl formed by replacing at least part of the hydrogen atoms of the alkyl with fluorine, and hydrogen; the four R's may be the same or different, provided that not all of these are hydrogen; and X represents halogeno). The process yields a fluorocopolymer in which the concentration of metal elements serving as an impurity source has been reduced to, e.g., 1 ppm or lower.

(57) 要約: 含フッ素共重合体を pH 調整剤の存在下に乳化重合法により製造するに際して、上記 pH 調整剤としてアンモニア水を用いる含フッ素共重合体の製造方法及びこの共重合体を溶融成形あるいは架橋成形してなる成形品。得られた含フッ素共重合体水性分散液中の含フッ素共重合体を凝析させて含フッ素共重合体を分取するに際して、上記凝析剤として、カチオン系界面活性剤および水溶性有機溶媒を用いることが好ましい。上記界面活性剤は、式: 「 $(R_4N^+)X^-$ 」 (R: 炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、4 個の R は互いに同一でも異なっているもよいが同時に水素原子であることはない。X: ハロゲン原子を示す。) で表されることが好ましい。不純物源となる金属元素濃度が例えば、1 ppm 以下に低減された含フッ素共重合体の製造方法が提供される。

WO 2004/085492 A1

明 細 書

含フッ素共重合体の製造方法

5

発明の技術分野

本発明は、含フッ素共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、不純物源となる金属元素濃度が低減された含フッ素共重合体の製造方法に関する。

- 10 また、本発明は、不純物源となる金属元素濃度が低減されており、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適であるような、含フッ素共重合体およびその架橋（加硫）成形体に関する。

15

従来技術の問題点

- 含フッ素共重合体は、一般に、ポリオレフィン等に比して耐薬品性、耐熱性、純粋性などに優れる傾向があり、従来より、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどの成形体として、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に用いられている。
- 20

- 液晶・半導体製造工程では、含フッ素共重合体よりなる上記成形体中に含まれる金属元素などの不純物は、パーティクルと呼ばれ、ウェハー表面を汚染する原因となり、製品不良につながることから、残存する金属元素
- 25 の除去は、製品歩留まり向上の観点からも大きな課題となっている。

それ故に、液晶・半導体製造装置に使用される材料にも、製品不良につながるような不純物質を発生しないものを用いることが求められている。

また、リチウムイオン二次電池などに使用されるポリマー電解質におい

ても、金属元素の混入は、リチウムイオンの移動が妨害されることなどにより、ポリマー電解質のイオン伝導度の低下を引き起こし、また、充放電サイクル時の放電容量の低下などを引き起こす原因となることが考えられるため望ましくない。

- 5 従来、含フッ素共重合体は、含フッ素アニオン系界面活性剤を用いた乳化重合法により合成され、乳化重合法により得られた含フッ素共重合体の水性分散液を塩化ナトリウム1種あるいは塩化ナトリウム、カリウムミョウバン、塩化マグネシウムなど複数種の無機塩析剤が溶解されている水溶液に攪拌下に滴下していくことにより、含まれる含フッ素共重合体を凝集
10 させ、単離していた。

- しかしながら、この塩析方法の難点の一つとして、塩析時に使用した無機塩析剤が含フッ素共重合体の凝集と共に、含フッ素共重合体中に含有・吸着されてしまうため、純水などによる洗浄を繰り返し行っても含フッ素共重合体中の無機塩析剤を完全に取り除くことは困難であり、用いられた
15 無機塩析剤に起因する金属元素の含有率の高い含フッ素共重合体得られてしまうという問題点があった。

- また、含フッ素共重合体の単離のために塩析剤を使用しない方法として、含フッ素共重合体水性分散液を凍結させることにより凝析を行う凍結凝析法が挙げられるが、この方法により得られた含フッ素共重合体は、該共重
20 合体の製造の際に用いられたアニオン界面活性剤やpH調整剤などを吸着・含有してしまっているため、不純物の低減には不利であり、また、生産性の観点からも好ましくない。

一方、含フッ素共重合体の単離のために、塩析を必要としない方法として、溶液重合法や溶液懸濁重合法が挙げられる。

- 25 しかしながら、エラストマー領域の含フッ素共重合体を得る場合には、含フッ素モノマーの反応性やバッチ効率の観点から乳化重合法の方が有利である。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、乳化重合法、好ましくは金属元素含有原料を用いない乳化重合法により得られた含フッ素共重合体水性分散液から、金属元素濃度が低減
5 された高純度含フッ素共重合体を得ることができるような、含フッ素共重合体の製造方法を提供することを目的としている。

また本発明は、上記製法で得られた含フッ素共重合体を溶融成形あるいは加硫（架橋）成形してなり、金属元素濃度が低減されており、液晶・半
10 導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適であるような含フッ素共重合体を提供することを目的としている。

発明の開示

15 本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法は、含フッ素共重合体を pH 調整剤の存在下に乳化重合法により製造するに際して、上記 pH 調整剤としてアンモニア水を用いることを特徴としている。

本発明の好ましい態様においては、上記乳化重合法で得られた含フッ素共重合体水性分散液中の含フッ素共重合体を凝析させて含フッ素共重合体
20 を分取するに際して、上記凝析剤として、カチオン系界面活性剤および水溶性有機溶媒を用いることが望ましい。

さらには、上記カチオン系界面活性剤は、式：「 $(R_4N^+) X^-$ 」（R：炭素数 1～22 のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、
25 4 個の R は互いに同一でも異なってもよい。但し、4 個の R が同時に水素原子であることはない。X：ハロゲン原子を示す。）で表されることが好ましい。

また、上記乳化重合法は、乳化剤としてのアニオン系界面活性剤の存在下

に行われることが好ましい。

本発明に係る含フッ素共重合体は、上記の製造方法により得られ、得られた含フッ素共重合体中の金属元素濃度が1 ppm以下であることを特徴としている。

- 5 本発明に係る含フッ素共重合体熔融成形品は、上記の含フッ素共重合体を熔融成形してなる。

本発明に係る含フッ素共重合体加硫成形品は、上記の含フッ素共重合体を加硫成形してなる。

- 10 本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法によれば、乳化重合法、好ましくは金属元素含有原料を用いない乳化重合法により得られた含フッ素共重合体水性分散液から、金属元素濃度が低減された高純度含フッ素共重合体を簡単な方法で得ることができる。

- 15 このような含フッ素共重合体を熔融成形し、あるいは加硫（架橋）成形してなる成形体は、金属元素濃度が低減されており、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適である。

発明を実施するための最良の形態

20

以下、本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法について具体的に説明する。

<含フッ素共重合体の製造方法>

- 25 本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法では、含フッ素共重合体をpH調整剤としてのアンモニア水の存在下に乳化重合法により製造し、その好ましい態様では、得られた含フッ素共重合体水性分散液から含フッ素共重合体を凝析剤により凝析させて分取している。

また本発明の好ましい態様では、上記凝析剤として、カチオン系界面活

性剤および水溶性有機溶媒を用いている。

〔乳化重合〕

以下、このような含フッ素共重合体の製造方法について分説すると、本発明では、まず、含フッ素共重合体を乳化重合法により製造しているが、

- 5 該乳化重合の際には、原料モノマー（例：フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン等の含フッ素ビニル系モノマー）、乳化剤、開始剤、水好ましくはイオン交換水、pH調整剤としてのアンモニア水その他、必要により、連鎖移動剤（例：メタノール、エタノール、イソプロパノール）等が用いられる。これらの配合成分は、何れも金属元素を含有しないものであることが望ましい。

- 10 本発明では、このように乳化重合の際に、pH調整剤として、金属元素を含有したもの（例：リン酸水素二ナトリウム・12水和物）を用いずに、pH調整剤として金属元素を含有しないもの、好ましくはアンモニア水を用いているので、後述する凝析を行うことにより効率よく、何れの金属元素含量も低減された含フッ素共重合体を得ることができるという効果がある。このアンモニア水は、反応液としての乳化重合液のpHが5～8となるような量で用いられる。

- 20 乳化剤としては、通常、従来より公知のアニオン系界面活性剤が広く使用できるが、後述する凝析剤中の一成分であるカチオン系界面活性剤とのゼータ電位の差が大きい点から望ましく用いられる。このように、本発明において乳化剤として、広範なアニオン系界面活性剤を使用可能な理由は、凝析自身はゼータ電位が正反対であるカチオン系界面活性剤を用いれば良いためである。ただし、重合の観点では、一般に連鎖移動作用が小さいフッ素系の界面活性剤を選択する場合、アニオン系界面活性剤は種類が多く、
25 また、重合時のラテックスの安定性も良好であるため、アニオン系のうちでも特にフッ素系界面活性剤が好ましい。

開始剤（重合開始剤）としては、例えば、過酸化物（例：ペルオキシ二硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物やジアルキルペルオキサイドなどの

有機過酸化物) やレドックス系の水溶性開始剤が用いられる。なお、重合開始剤用の過酸化物などとしても、金属元素を含有したもの(例: ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二硫酸カリウムなど) は用いないことが、金属元素含量の低減された含フッ素共重合体を得るという点からは望ましい。

乳化重合の際に乳化剤として用いられるアニオン系界面活性剤としては、金属元素を含まないものが好ましいが、例えば、パーフルオロオクタン酸アンモニウム ($\text{NH}_4^+ [\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-]$)、パーフルオロノナン酸アンモニウム ($\text{NH}_4^+ [\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COO}^-]$)、パーフルオロヘプタン酸アンモニウム ($\text{NH}_4^+ [\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COO}^-]$) が挙げられる。

これら乳化剤は、上記各成分を含む反応液中の濃度が、通常 0.1 ~ 20.0 重量% となるような量で用いられる。

上記条件下に、オートクレーブ等の反応器中で乳化重合して得られる含フッ素共重合体(固形分)の反応液(含フッ素共重合体水性分散液)中の濃度は、特に限定されないが、例えば、5 ~ 40 重量% 程度である。

[凝析]

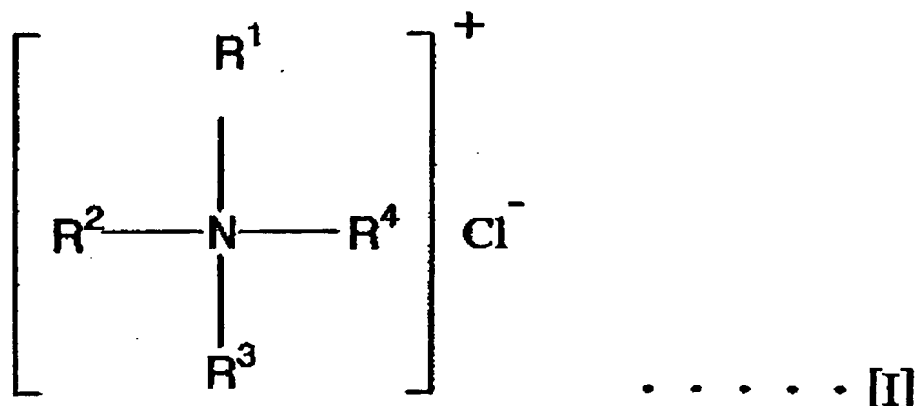
次いで、上記含フッ素共重合体水性分散液(反応液)を凝析剤により処理して含フッ素共重合体を凝析させるが、その際には、前述したようにカチオン系界面活性剤と水溶性有機溶媒とを含む凝析剤が好ましく用いられる。

カチオン系界面活性剤としては、金属元素を含まないものが好ましく、例えば、式: $[(\text{R}_4\text{N}^+) \text{X}^-] \cdots \cdots (\text{A})$

(式(A)中、Rは、炭素数(C) 1 ~ 22 のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、4 個の R は互いに同一でも異なってもよい。但し、4 個の R が同時に水素原子であることはない。X は、ハロゲン原子またはアセトキシ基を示す。) で表されるものなどが挙げられる。

上記式(A)で表される金属不含有のカチオン系界面活性剤として、さら

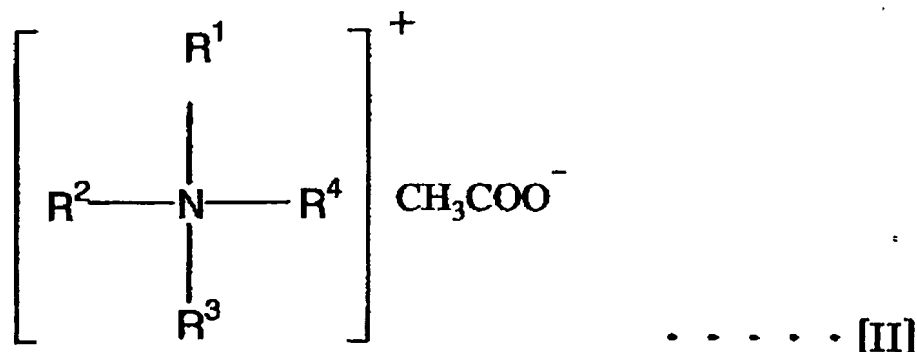
に具体的には、式 (A) 中の X がハロゲン、特に Cl (塩素原子) である、
式[I] :



- (式[I]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、
5 R^1 は、アルキル基、好ましくはC10～22の長鎖アルキル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、水素原子、アルキル基（好ましくはC1～22のアルキル基）の何れかを示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中に含まれる水素原子は、その一部または全部がフッ素置換されていてもよい。)

- で表され、モノアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、モノアルキルジメチルアンモニウムクロライド、モノアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、テトラアルキルアンモニウムクロライドなどの、メチル基を有していてもよいアルキルアンモニウムクロライド（但し、これら化合物[I]中のアルキル基は、 R^1 と同様のものである。）；
15

あるいは、上記式 (A) 中の X がアセトキシ基(CH_3COO^-)である、
式[II] :



(式[II]中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、 R^1 は、アルキル基、好ましくはC10～22の長鎖アルキル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、水素原子、アルキル基（好ましくはC1～22のアルキル基）の何れかを示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 中に含まれる水素原子は、その一部または全部がフッ素置換されていてもよい。）

で表され、モノアルキルアミン酢酸塩、モノアルキルジメチルアミン酢酸塩などの、メチル基を有していてもよいモノアルキルアミンの酢酸塩（モノアルキルアミンアセテート）（但し、これら化合物[II]中のアルキル基は、 R^1 と同様のものである。）；

モノアルキルアミン（但し、該アルキル基は、C1～22のアルキル基）；
等が挙げられる。

上記各界面活性剤（界面活性剤用の化合物）中のアルキル基の少なくとも1つは、炭素数10以上、好ましくは10～18の長鎖アルキル基であることが望ましい。また、上記界面活性剤が2つ以上のアルキル基を含む場合には、これらアルキル基は互いに同一でも異なってもよい。

このようなカチオン系界面活性剤として、さらに具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸モノエタノールアミド、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、さらにはN原子に直接結合したこれらのアルキル基がフッ素化されたパーフル

オロアルキル-トリメチル-アンモニウムクロライド ($[C_nF_{2n+1}(CH_3)_3N]^+ \cdot Cl^-$ ($n: 1 \sim 22$ 程度の整数)) 等が挙げられる。

これらのカチオン系界面活性剤のうちでは、式: $[(R_4N^+) X^-]$ (Rは、上記式 (A) の場合と同様であり、Xは、ハロゲン原子好ましくはCl、
5 または、アセトキシ基 (CH_3COO^-)、特に好ましくはXはClである。) で表されるものであることが、入手が容易であるなどのため好ましい。

これらのカチオン系界面活性剤は、1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

なお、上記カチオン系界面活性剤に代えて、金属塩 (例: 塩化カルシウム、塩化ナトリウム、カリミョウバン) などに代表される金属化合物を含むものを凝析剤として用いると、凍結凝析法など凝析法の如何に依らず、
10 含フッ素共重合体中の不純物金属の含有量が高くなってしまう (後述する比較例1~3参照)。

また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類 (特にCl~10の脂肪族アルコール);
15

ジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドなどのアミド類;

アセトンなどのケトン類;

エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブ
20 ロンパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル1, 3-ブタンジオール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオ
25 ール、グリセリンなどのアルキレングリコール類;

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類;

グリセロール、ジグリセロール、トリグリセロールなどのグリセロール

類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテルなどのグリコールの低級アルキルエーテル；

チオジエタノール、 N -メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダリジノンなどが挙げられる。

これらの水溶性有機溶媒のうちでは、上記カチオン系界面活性剤との相溶性の点からメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、好ましくは炭素数(C) 1~10、特にC 1~5であって、直鎖状でも分岐を有していてもよい脂肪族アルコールが好ましい。

これらの水溶性有機溶媒は、1種または2種以上組み合わせて用いられる。

本発明では、凝析剤に含まれるカチオン系界面活性剤として、特に、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドに代表される界面活性剤[I]を用い、しかも、水溶性有機溶媒として上記脂肪族アルコールを組み合わせると、凝析性が良好であり、洗浄性も良好となるため好ましい。

また、含フッ素共重合体水性分散液中に含まれている上記アニオン系界面活性剤の濃度などにも依るが、本発明では、上記カチオン系界面活性剤は、上記カチオン系界面活性剤と水溶性有機溶媒とが含まれた凝析剤中に、通常、0.05~30.0重量%、好ましくは0.1~10.0重量%となるような量で、換言すれば、水溶性有機溶媒100重量部に対して、カチオン系界面活性剤は、通常、0.3~40重量部、好ましくは0.5~30.0重量部の量で用いられることが、凝析による含フッ素共重合体の回収率、洗浄性が良好となる点から望ましい。

このカチオン系界面活性剤が、上記範囲より少ないと、含フッ素共重合体水性分散液中に含まれているアニオン系界面活性剤を電氣的に十分な中和ができないために含フッ素共重合体が凝析しにくくなり含フッ素共重合

体の回収率が低下してしまう傾向があり、また、上記範囲を超えると、凝析操作中に含フッ素共重合体の再乳化が生じてしまい、凝析による含フッ素共重合体の回収率が低下してしまう傾向がある。

また、カチオン系界面活性剤と水溶性有機溶媒とを含む凝析剤は、含フ
5 ッ素共重合体水性分散液量に対して、通常0.5～10倍量、好ましくは
0.5～5.0倍量で用いることが、含フッ素共重合体の回収率および洗
浄性の点から好ましい。

凝析された含フッ素共重合体を含む反応液は、減圧濾過、遠心濾過、加
圧濾過などの濾過方法により、水相と濾別されて、含フッ素共重合体が分
10 取される。

なお、本発明では、この濾別された水相のイオン伝導度が $10\mu\text{S}/\text{cm}$
以下、好ましくは $0.2\sim 4.0\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度になるまで、含フッ素
共重合体のイオン交換水による洗浄、濾過を繰り返した後、乾燥すること
により、金属元素濃度が著しく低減された、高純度の含フッ素共重合体を
15 分離（分取）することが望ましい。

このようにして得られた本発明に係る含フッ素共重合体は、金属元素
（例：Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cuなど）の濃度ができるだけ
少ないことが好ましく、Na、Mg、Alなど、含まれる何れの金属元
素の濃度も、通常2ppm以下、特に1ppm以下であることが望ましい。

20 以上詳述してきたように、本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法に
よれば、乳化重合法、好ましくは乳化重合時の配合成分（原料モノマー、
乳化剤、pH調整剤など）として、特にpH調整剤としてのアンモニア水
のように、可能な限り金属元素を含まないものを用いた乳化重合法を採用
し、しかも得られた含フッ素共重合体水性分散液から、含フッ素共重合体
25 を凝析させて分取する際には、その好ましい態様では、凝析剤として金属
元素を含まないものを採用することなどにより、各金属元素濃度が著しく
低減（例：1ppm以下）された高純度含フッ素共重合体を簡単な方法で
得ることができる。

[得られた含フッ素共重合体の用途]

上記のように分離・精製して得られた含フッ素共重合体は、常法に従って、熔融成形されて熔融成形品として、あるいは加硫（架橋）成形されて加硫（架橋）成形品として用いられる。

- 5 なお未加硫含フッ素共重合体の加硫成形は、例えば、有機過酸化物等の加硫剤と、多官能性モノマー等の架橋助剤（加硫助剤）等を用いて行われる。

例えば、後述する参考例 3 には、未加硫含フッ素共重合体である、フッ化ビニリデン [V d F] と、テトラフルオロエチレン [T F E] と、ヘキサフルオロプロピレン [H F P] と、2-プロモテトラフルオロエトキシトリフルオロエテン (F B r V E 、 $\text{B r}-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$) 等の架橋部位用としての、臭素化および/またはヨウ素化不飽和フロロ炭化水素とを共重合させた含フッ素共重合体が表示されている。

- この未加硫含フッ素共重合体の架橋（加硫）では、例えば、後述する実施例 3 に示すように、加硫剤である 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン等の有機過酸化物を用いて未加硫含フッ素共重合体中の架橋用部位に存在する臭素 (B r) を引抜くと共に、架橋助剤（加硫助剤）であるトリアリルイソシアネート等の多官能性モノマーを用いて、B r が引抜かれた共重合体中の複数の部位同士を互いに繋ぐように、上記加硫助剤であるトリアリルイソシアネート中の炭素炭素二重結合部位 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) が開いて架橋が形成されて、所望の加硫（架橋）成形品が得られていると考えられる。

- これら成形品では、含まれる何れの金属元素の含量も、通常 2 p p m 以下、特に 1 p p m 以下と低減されているため、液晶・半導体製造装置の分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適である。

[発明の効果]

本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法によれば、乳化重合法、好ましくは金属元素含有原料を用いない乳化重合法により得られた含フッ素共重合体水性分散液から、各種の金属元素濃度が著しく低減（例：1 ppm 以下）された高純度含フッ素共重合体あるいはその加硫（架橋）成形体を簡単な方法で得ることができる。

[実施例]

以下、本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法について実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は係る実施例により何ら限定されるものではない。

<金属含有量の測定>

試料の含フッ素共重合体 2 g に、濃硫酸を 1 ml 添加して、電気炉にて 650℃の温度で1時間加熱して灰化を行った。

得られた灰分を、希硝酸（6 N）に溶解させて、ICP発光分析法により、各金属の定量を行った。

[参考例1]

内容量 100 リットルの SUS 316 製のオートクレーブ内に、
 パーフルオロオクタン酸アンモニウム（アニオン性界面活性剤、 NH_4^+
 $[\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-]$ ） 1.0 kg（2.3 モル）、
 25% アンモニア水（pH 調整剤）0.02 kg（アンモニア：0.3 モル）、
 イオン交換水 60 kg（3331 モル）、
 を仕込み、十分に脱気を行った後、連鎖移動剤としてのイソプロパノール
 0.01 kg（0.2 モル）、および初期仕込みとして、
 フッ化ビニリデン [VdF] 5 kg（78.1 モル）、
 クロロトリフルオロエチレン [CTFE、 $\text{ClFC}=\text{CF}_2$] 0.3

0 kg (2.6モル)、

を仕込み、55℃に加温すると、オートクレーブの内圧は、2.5 MPa・Gとなった。

オートクレーブ内がこのような内圧になったところで、定量ポンプによ
5 って、ペルオキシ二硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.05 kg (0.2モル)を系内に導入し、重合反応を開始させた。

重合反応の進行に伴って、オートクレーブの内圧が2.4 MPa・Gま
で低下したらフッ化ビニリデン（VdF）を追加供給しその内圧を2.5
MPa・Gまで回復させる操作を、フッ化ビニリデン（VdF）の分添量
10 （すなわち、所定の組成比でVdF、CTFEなどを逐次、反応系に導入
した際のVdF量。特にここでは逐次添加されたVdF量の合計。）が15
kg (234.2モル)になるまで繰り返した。

また、他の共重合モノマー（即ちCTFE）も、VdFの分添量に応じ
て、 $VdF/CTFE = 97$ （モル%）/ 3 （モル%）の組成比で均一分
15 添（すなわち、所望の組成比のモノマー混合物を反応系内に適時、添加し
て共重合反応を進行させること）を行った。

分添終了後、0.5 MPa・Gまでエージングを行い、重合を完結させ
た。

オートクレーブから取り出された水性分散液の固形分濃度（測定法：赤
20 外水分測定装置を使用、測定条件：120℃で60min.。以下同様。）は、26
wt%であった。

[参考例2]

内容量100リットルのSUS316製のオートクレーブ内に、
25 パーフルオロノナン酸アンモニウム（アニオン性界面活性剤、 $NH_4^+[C_{17}F_{17}COO^-]$ ）
..... 2.1 kg (4.9モル)、
25%アンモニア水 0.04 kg (0.6モル)、
イオン交換水 50 kg (2776モル)、

を仕込み、十分に脱気を行った後、連鎖移動剤としてのメタノール 0.01 kg (0.3 モル) および初期仕込みとして、

テトラフルオロエチレン [TFE] 0.8 kg (0.3 モル)、

パーフルオロ(エチルビニルエーテル) [FEVE] 2.2 kg (8.0 モル)、

5 ル)、

を仕込み、80℃に加温すると、オートクレーブの内圧は 0.85 MPa・G となった。

オートクレーブ内がこのような内圧になったところで、定量ポンプによって、ペルオキシ二硫酸アンモニウム (重合開始剤) 0.03 kg (0.

10 1 モル) を系内に導入し、重合反応を開始させた。

重合反応の進行に伴って、オートクレーブの内圧が 0.80 MPa・G まで低下したらテトラフルオロエチレン [TFE] を追加供給しその内圧を 0.85 MPa・G まで回復させる操作を、TFE の分添量が 18.5 kg (185.0 モル) になるまで繰り返した。

15 分添終了後、0.40 MPa・G までエージングを行い、重合を完結させた。

オートクレーブから取り出された水性分散液の固形分濃度は 31 wt % であった。

20 [参考例 3]

内容量 100 リットルの SUS 316 製のオートクレーブ内に、

パーフルオロオクタン酸アンモニウム 0.14 kg (0.3 モル)、

25% アンモニア水 0.02 kg (0.3 モル)、

2-ブロモテトラフルオロエトキシトリフルオロエテン (FBrVE、

25 $\text{Br}-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$) 0.13 kg (0.5 モル)、

イオン交換水 33 kg (1832 モル)、

を仕込み、十分に脱気を行った後、連鎖移動剤としての 1-ブromo-2-ヨードテトラフルオロエタン 0.07 kg (0.2 モル) および初期仕込

みとして、

- フッ化ビニリデン [VdF] 7.5 kg (117 モル)、
テトラフルオロエチレン [TFE] 1.7 kg (17.0 モル)、
ヘキサフルオロプロピレン [HFP] 5.5 kg (36.7 モル)、
5 を仕込み、50℃に加温すると、オートクレーブの内圧は3.4 MPa・Gとなった。

ここで、定量ポンプによって、ペルオキソ二硫酸アンモニウム0.02 kg (0.09 モル)を導入し、重合反応を開始させた。

- 重合反応の進行に伴って、オートクレーブの内圧が0.2 MPa・Gまで
10 で降下した時点で、重合を完結させた。

オートクレーブから取り出された水性分散液の固形分濃度は28 wt%であった。

[参考例 4]

- 15 参考例 3 において、25%アンモニア水0.02 kg (0.3 モル)の代わりに、リン酸水素二ナトリウム・12水和物を0.1 kg (0.3 モル)の量で用いた以外は、参考例 3 と同様の操作を行い、含フッ素共重合体水性分散液を得た。

- 得られた含フッ素共重合体水性分散液の固形分濃度は、28 wt%であ
20 った。

[実施例 1～3]

- 実施例 1～3 においては、それぞれ参考例 1～3 において得られた含フッ素共重合体水性分散液10 kgを、ステアリルトリメチルアンモニウム
25 クロライド1重量%のエタノール溶液10 kgに、常温(25℃)℃、常圧下に1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、

Ca、Fe、Cuの濃度は、何れも1 ppm未満であった。

結果を併せて表1に示す。

[比較例1]

- 5 参考例1において得られた含フッ素共重合体水性分散液10 kgを、1重量%の塩酸カルシウム水溶液10 kgに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

- 得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、
10 Ca、Fe、Cuの濃度については、Ca濃度が200 ppmであり、それ以外は、何れも1 ppm未満であった。

結果を併せて表1に示す。

[比較例2]

- 15 参考例2において得られた含フッ素共重合体水性分散液10 kgを、10重量%の塩化ナトリウム水溶液10 kgに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

- 得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、
20 Ca、Fe、Cuの濃度については、Na濃度が50 ppmであり、それ以外は、何れも1 ppm未満であった。

結果を併せて表1に示す。

[比較例3]

- 25 参考例3において得られた含フッ素共重合体水性分散液10 kgを、1重量%のカリミョウバン水溶液10 kgに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cuの濃度については、Al濃度が27ppmであり、K濃度が10ppmであり、それら以外は、何れも1ppm未満であった。

結果を併せて表1に示す。

5

[比較例4]

参考例4において得られた含フッ素共重合体水性分散液10kgを、-25℃による凍結凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

- 10 得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cuの濃度については、Na濃度が10ppmであり、それ以外は、何れも1ppm未満であった。

結果を併せて表1に示す。

15

[比較例5]

参考例4において得られた含フッ素共重合体水性分散液10kgを、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド1重量%のエタノール溶液10kgに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

- 20 得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cuの濃度については、Na濃度が2ppmであり、それ以外は、何れも1ppm未満であった。

結果を併せて表1に示す。

25

[実施例4および比較例6]

実施例3、比較例3においてそれぞれ得られた含フッ素共重合体を用いて、表2に示す配合処方に従い調製した含フッ素エラストマー組成物を、8インチロールミルにより素練りを行い、次いで、表2に示した加硫条件

により加硫を行い、加硫成形体を作製した。

得られた加硫成形体について、前述の測定法に従い金属含有量の測定を行ったところ、下記表1～2に示すような結果が得られた。

- 表1～2を参照すると、得られた上記各加硫成形体のうちで、実施例3
5 得られた含フッ素共重合体を用いた加硫成形体（実施例4）は、比較例3で得られた含フッ素共重合体を用いた加硫成形体（比較例6）に比して、金属元素濃度が低減されており、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとして好適に使用される。

表1

例	含有金属種およびその濃度[ppm]						
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu
実施例1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
実施例2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
実施例3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
実施例4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例1	<1	<1	<1	<1	200	<1	<1
比較例2	50	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例3	<1	<1	27	10	<1	<1	<1
比較例4	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例5	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例6	<1	<1	25	9	<1	<1	<1

表2

例(配合成分:重量部表示)	実施例4	比較例6
実施例3の含フッ素共重合体	100	—
比較例3の含フッ素共重合体	—	100
トリアリルイソシアネート	5.0	5.0
2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン	1.0	1.0
一次加硫条件	180℃、6min.	180℃、6min.
二次加硫条件	200℃、15hrs.	200℃、15hrs.

請 求 の 範 囲

1.

含フッ素共重合体をpH調整剤の存在下に乳化重合法により製造するに
5 際して、上記pH調整剤としてアンモニア水を用いることを特徴とする含
フッ素共重合体の製造方法。

2.

上記乳化重合法で得られた含フッ素共重合体水性分散液中の含フッ素共
重合体を凝析させて含フッ素共重合体を分取するに際して、上記凝析剤と
10 して、カチオン系界面活性剤および水溶性有機溶媒を用いることを特徴と
する請求項1に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

3.

上記カチオン系界面活性剤が、式： $[(R_4N^+) X^-]$ （R：炭素数1～22
のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換
15 されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、4個のRは
互いに同一でも異なってもよい。但し、4個のRが同時に水素原子で
あることはない。X：ハロゲン原子を示す。）で表されることを特徴とする
請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

4.

20 上記乳化重合法が、乳化剤としてのアニオン系界面活性剤の存在下に行わ
れることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の含フッ素共重合体の
製造方法。

5.

上記請求項1～4の何れかに記載の方法により得られ、得られた含フッ
25 素共重合体中の金属元素濃度が1ppm以下である含フッ素共重合体。

6.

上記請求項5に記載の含フッ素共重合体を熔融成形してなる含フッ素共
重合体熔融成形品。

7.

上記請求項 5 に記載の含フッ素共重合体を架橋成形してなる含フッ素共重合体架橋成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F2/22, 14/00, 6/00, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F2/00-2/60, 14/00, 6/00, C08J3/00-3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/50319 A (Daikin Industries, Ltd.), 07 October, 1999 (07.10.99), Claims; page 17, lines 11 to 18; page 21, line 21 to the last line; examples 1 to 6 & EP 1097948 A & US 6703461 B	1, 4-7
X	WO 99/65954 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 December, 1999 (23.12.99), Claims; examples 1 to 3 & EP 1162212 A & JP 2000-1518 A	5-7
X	WO 97/08239 A (Kabushiki Kaisha Morisei Kako), 06 March, 1997 (06.03.97), Claims; examples 1 to 3 & EP 796896 B & US 6172162 B & JP 2937302 B	5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2004 (02.06.04)Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-500163 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 07 January, 1997 (07.01.97), Claims; examples 1 to 4 & WO 95/02634 A & EP 708797 B	5-7
A	JP 9-183812 A (Dyneon GmbH.), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims & EP 780403 B & US 5861464 A	1-7
A	JP 5-287151 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl ⁷ C08F2/22, 14/00, 6/00, C08J3/24			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl ⁷ C08F2/00-2/60, 14/00, 6/00, C08J3/00-3/28			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI/L			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	WO 99/50319 A(ダイキン工業株式会社)1999.10.07 特許請求の範囲, 第17頁第11-18行, 第21頁第21行~最下行及び実施 例1-6&EP 1097948 A&US 6703461 B		1, 4-7
X	WO 99/65954 A(旭硝子株式会社)1999.12.23 特許請求の範囲及び例1-3&EP 1162212 A&JP 2000-1518 A		5-7
X	WO 97/08239 A(株式会社森清化工)1997.03.06 特許請求の範囲及び実施例1-3&EP 796896 B&US 6172162 B&JP 2937 302 B		5-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」, 「P」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 02.06.2004		国際調査報告の発送日 22.6.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一	4 J 9543
		電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-500163 A(イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー)1997. 01. 07 特許請求の範囲及び実施例1-4&WO 95/02634 A&EP 708797 B	5-7
A	JP 9-183812 A(デュネオン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング)1997. 07. 15 特許請求の範囲&EP 780403 B&US 5861464 A	1-7
A	JP 5-287151 A(旭硝子株式会社)1993. 11. 02 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7